

# 非水溶剂中稀土离子和穴醚(2.2) 配合物的电导研究

刘世昌\* 徐爱菊 张强

(内蒙古师范大学化学系, 呼和浩特 010022)

**摘要** 用电导法研究了 25℃ 时, 硝酸稀土和穴醚(2.2)在不同溶剂中的配位行为. 计算了 1:1 配合物的稳定常数及摩尔电导率. 在非水溶剂  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  和 DMF 中, 由于配位过程中伴随着  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  离子的溶剂化作用, 稀土和穴醚(2.2)配合物的稳定常数随 Ln 原子序数的增加而变化不大. 同一稀土穴醚配合物在不同非水溶剂中的摩尔电导率值大小顺序为  $\text{DMF} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_2\text{CN} > (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

**关键词** 稀土, 穴醚, 配合物, 电导法, 稳定常数

冠醚(或穴醚)最重要的特性是能与金属阳离子形成稳定配合物, 该配合物是由金属阳离子和冠醚环中杂原子之间的静电吸引而形成的. 配合物的稳定性主要取决于阳离子直径和冠醚环孔穴的大小, 其次阳离子的电荷及溶液中介质的溶剂化能力对稳定常数也有很大影响, 准确地测定稳定常数对促进冠醚化学的进展极其重要. 至今有关简单碱金属阳离子与冠醚配合物的稳定性研究已有不少报道<sup>[1~5]</sup>, 但对于多价稀土离子与冠醚配合物在溶液中的稳定性尚未进行充分研究<sup>[6]</sup>. 本文用电导法研究了不同溶剂中, 稀土硝酸盐与穴醚(2.2)形成配合物的稳定性, 计算了 1:1 配合物的稳定常数及摩尔电导率.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

$\text{CH}_3\text{CN}$ , A. R. 经反复加入  $\text{P}_2\text{O}_5$  回流后蒸出, 再加  $\text{K}_2\text{CO}_3$  蒸馏, 接受中段馏分, 测其电导率,  $\kappa = 5.4 \times 10^{-7} \text{ s cm}^{-1}$  (25℃).

$\text{CH}_3\text{OH}$ , A. R. 经与金属镁回流后, 测得蒸出液电导率  $\kappa = 2.5 \times 10^{-7} \text{ s cm}^{-1}$  (25℃).

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , A. R. 加  $\text{KMnO}_4$  回流后蒸出, 再加  $\text{P}_2\text{O}_5$  振荡放置后蒸出,  $\kappa = 8.3 \times 10^{-7} \text{ s cm}^{-1}$  (25℃).

DMF, A. R.  $\kappa = 1.1 \times 10^{-7} \text{ s cm}^{-1}$  (25℃).

穴醚(2.2),  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ , 上海化学试剂研究所生产, 稀土硝酸盐由 99.99% 氧化物制得.

分析用水为二次蒸馏水, 通过离子交换柱,  $\kappa = 1.48 \times 10^{-6} \text{ s cm}^{-1}$  (25℃).

本文 1996-05-21 收到, 1996-07-15 收到修改稿

## 1.2 仪 器

自制恒温瓶,用超级恒温槽循环水控温,精度  $\pm 0.01$ 。

78-1 型磁力搅拌器搅拌,上海医用激光仪器厂生产微量进样器封闭滴定,用 DDS-11A 型电导率仪(上海第二分析仪器厂生产)测定体系电导率,DJ S-1 型铂黑极,用标准 KCl 溶液校正电导池常数。

## 1.3 方 法

将含有结晶水的稀土硝酸盐分别用  $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  和 DMF 四种溶剂配成  $3.000 \times 10^{-4} \sim 4.000 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  的盐溶液,及  $2.000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \sim 3.000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  及穴醚(2.2)溶液。

取稀土盐溶液 25 ml 移入体积约 100 ml 的特制反应器中,用装有电导电极的胶塞密封,开通恒温循环水及磁力搅拌,使其在  $25 \pm 0.01$  下平衡 1 h 以上,平衡后,测溶液电导率,然后用进样器每次注入定量穴醚(2.2)溶液,直到穴醚(2.2)总浓度为稀土离子总浓度的 5 倍以上为止。每次滴入穴醚溶液后,充分搅拌使其反应并达平衡后,再读数。

## 2 结果与讨论

实验数据列于表 1(仅列两种溶剂,其余从略)。滴定过程中,溶液摩尔电导率随  $C_L/C_M$  ( $[\text{穴醚}]/[\text{盐}]$ ) 的变化曲线分别示于图 1 和图 2。从表 1 数据和图中可看出,稀土硝酸盐溶液在用穴醚

表 1 穴醚(2.2)对  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  在不同溶剂中的电导滴定数据(25 )

Tab. 1 The conductometric titration data of  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  with cryptand (2.2) in different solvents (25 )

$C_L/C_M$		0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50	5.00
$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{La}^{3+}$	16.68	25.95	32.5	44.98	71.04	88.50	98.92	108.01	115.27	122.30	126.90
	$\text{Ce}^{3+}$	17.29	37.61	47.50	69.50	99.30	115.52	126.57	141.11	147.93	152.80	157.00
	$\text{Pr}^{3+}$	20.59	36.02	38.13	66.22	92.35	104.50	114.57	122.35	129.53	134.68	139.19
	$\text{Nd}^{3+}$	19.73	56.85	103.56	152.52	190.20	225.00	250.90	270.70	285.10	294.41	303.10
	$\text{Sm}^{3+}$	30.69	73.62	151.90	188.60	220.90	248.80	272.20	285.90	296.40	305.06	312.90
	$\text{Eu}^{3+}$	20.48	57.46	118.92	144.79	165.26	180.92	189.84	195.55	200.59	203.45	205.57
	$\text{Cd}^{3+}$	21.21	59.28	120.51	147.43	167.42	183.45	193.02	201.23	205.58	209.42	212.72
	$\text{Dy}^{3+}$	10.41	62.74	113.20	188.80	158.90	175.10	184.30	189.77	193.30	195.90	197.98
	$\text{Y}^{3+}$	9.96	60.21	98.20	122.50	135.80	148.50	156.40	160.90	163.80	165.60	166.91
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{La}^{3+}$	100.71	108.44	111.71	121.19	134.71	146.09	154.48	160.12	165.99	171.44	175.83
	$\text{Ce}^{3+}$	96.59	116.73	128.27	143.58	161.27	173.92	182.88	189.26	194.70	199.34	203.34
	$\text{Pr}^{3+}$	95.52	113.59	120.51	131.83	148.68	159.66	166.72	173.87	179.12	183.60	188.79
	$\text{Nd}^{3+}$	90.06	114.18	128.46	144.46	159.24	168.68	176.14	180.78	185.78	189.28	192.81
	$\text{Sm}^{3+}$	100.42	127.80	142.50	158.24	172.10	181.74	188.54	194.25	199.20	203.17	205.65
	$\text{Eu}^{3+}$	92.79	121.36	140.60	158.35	172.05	183.97	193.40	199.81	204.72	208.86	212.57
	$\text{Cd}^{3+}$	92.90	124.38	144.97	164.08	179.68	192.85	201.97	210.04	215.14	219.95	223.59
	$\text{Dy}^{3+}$	88.83	128.45	159.62	185.49	207.86	223.04	231.84	238.40	242.69	246.00	248.65
	$\text{Y}^{3+}$	95.82	134.17	184.97	192.18	215.77	233.18	244.21	250.63	254.72	258.08	280.68

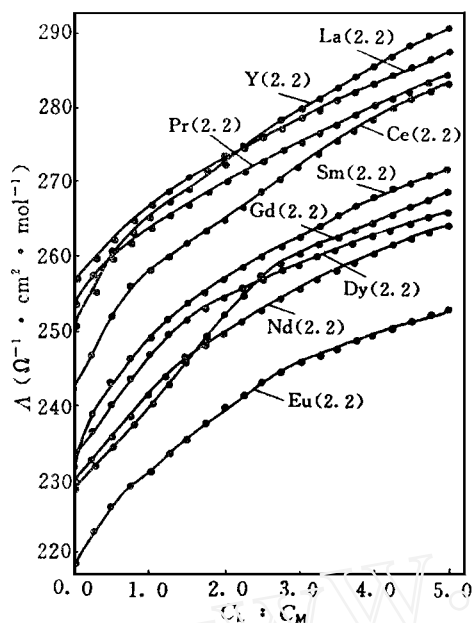


图 1 25 ,在 DMF 溶液中穴醚 (2.2) 对  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  电导滴定曲线

Fig.1 Conductometric titration of  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  with

(2.2) in DMF at 25

(2.2) 滴定时,随着穴醚浓度的增加 ( $C_L/C_M$  增大),溶液的表现摩尔电导率 也增大.这是由于  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  在溶液中存在如下平衡:



以上步骤,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^+$ 、 $\text{Ln}(\text{NO}_3)^{2+}$  和  $\text{Ln}^{3+}$  均可以与穴醚 (2.2) 发生配位,并在配位过程中使平衡向右移动,释放出  $\text{NO}_3^-$  离子. 因此配位后,离子总数增多,摩尔电导率增大. 从  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  与穴醚配合物的结构也可以说明这一点<sup>[7]</sup>. 三个  $\text{NO}_3^-$  离子均以双齿配位,故

$\text{ML} < \text{M}$ .

镧系离子与氨基 (-NH) 的结合力较强,使得穴醚 (2.2) 与整个镧系均形成 1:1 配合物<sup>[8]</sup>. 其形成的配合物的反应可表示为:

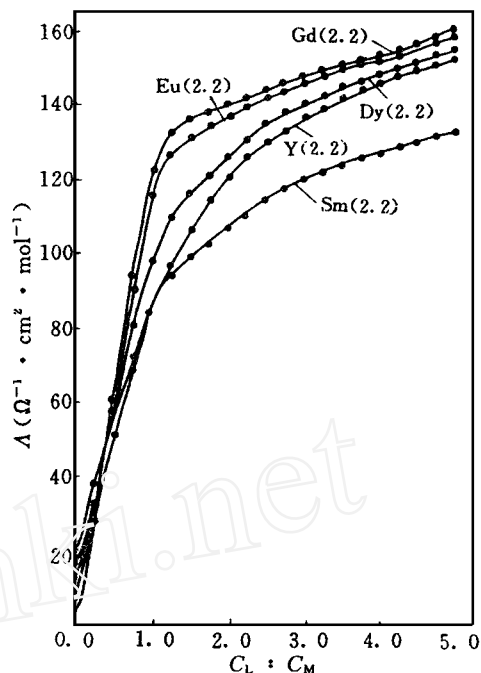
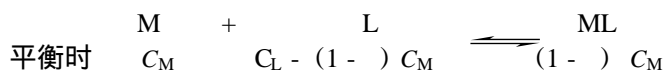


图 2 25 ,在  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  溶液中穴醚 (2.2) 对  $(\text{NO}_3)_3$  电导滴定曲线

Fig.2 Conductometric titration of  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

(2.2) in  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  at 25

其中,  $C_M$ 、 $C_L$  分别表示金属离子和穴醚的总浓度,  $\alpha$  为游离金属离子分数, 则稳定常数为:

$$K_{ML} = (1 + \alpha) / [C_L - (1 - \alpha) C_M] \quad (1)$$

溶液的表观摩尔电导率  $\Lambda$  为:

$$\Lambda = 1000 / C_M$$

其中  $\kappa$  为电导率, 并假定其为下列两项之和:

$$\kappa = \kappa_{ML(NO_3)_3} + \kappa_{M(NO_3)_3}$$

$$\kappa_{ML(NO_3)_3} = 1000 \Lambda_{ML(NO_3)_3} / (1 - \alpha) C_M$$

$$\kappa_{M(NO_3)_3} = 1000 \Lambda_{M(NO_3)_3} / C_M$$

则

$$\kappa = 1000 / C_M = (1 - \alpha) \Lambda_{ML(NO_3)_3} + \Lambda_{M(NO_3)_3} \quad (2)$$

由(1)式得:

$$\alpha = \left\{ [K_{ML}(C_M - C_L) - 1] + [(K_{ML} C_L + 1 - K_{ML} C_M)^2 + 4 K_{ML} C_M]^{1/2} \right\} / 2 K_{ML} C_M \quad (3)$$

用最小二乘法计算残差平方和  $U$ :

$$U = \sum_{i=1}^n (\kappa_{\text{exptl}} - \kappa_{\text{caled}})^2$$

代入  $\kappa_{\text{caled}} = \kappa_{M(NO_3)_3} + (1 - \alpha) \kappa_{ML(NO_3)_3}$

$$U = \sum_{i=1}^n [\kappa_{\text{exptl}} - \kappa_{M(NO_3)_3} - (1 - \alpha) \kappa_{ML(NO_3)_3}]^2 \quad (4)$$

若确认摩尔电导率  $\Lambda_{ML(NO_3)_3}$  基本是定值, 则由式(4)求  $\partial U / \partial \Lambda_{ML(NO_3)_3} = 0$ , 可得:

$$\Lambda_{ML(NO_3)_3} = \left[ \sum_{i=1}^n (1 - \alpha) \kappa_{\text{exptl}} - \sum_{i=1}^n (1 - \alpha) \kappa_{M(NO_3)_3} \right] / \sum_{i=1}^n (1 - \alpha)^2 \quad (5)$$

$K_{ML}$ 、 $\Lambda_{ML(NO_3)_3}$  计算方法如下:

- 设定某  $K_{ML}$  值, 以及各  $C_L$ 、 $C_M$ 、数据按式(3)计算每一数据点的  $\alpha$  值:  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\dots$ ;
- 据式(5)由各  $\alpha_i$  和  $\kappa_{\text{exptl}}$ , 计算最佳  $\Lambda_{ML(NO_3)_3}$  值;
- 据式(4)由  $\alpha_i$ 、 $\kappa_{\text{exptl}}$ , 及上步得到的  $\Lambda_{ML(NO_3)_3}$  值计算残差平方和  $U$ ;
- 改变设定的  $K_{ML}$  值, 重复以上步骤, 直到所得的一组  $K_{ML}$ 、 $\Lambda_{ML(NO_3)_3}$  值使  $U$  为最小, 即为计算结果. 拟合过程在电子计算机上完成.

表2、表3分别列出计算配合物稳定常数及配合物的摩尔电导.

表2 穴醚(2.2)与稀土配合物在非水溶剂中的稳定常数(25 °C)

Tab.2 The stability constants of complex of cryptand (2.2) with Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in nonaqueous solvents, 25

溶剂	log K								
	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>
DMF	2.63	2.73	2.60	2.88	3.08	3.03	2.94	3.10	2.78
CH <sub>3</sub> OH	2.44	3.10	2.94	3.25	3.33	3.26	3.31	3.95	3.49
CH <sub>3</sub> CN	2.70	3.10	3.07	3.16	3.35	3.78	3.70	3.81	3.82
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	3.45	3.31	3.07	3.13	3.64	3.99	4.10	3.80	3.66

表 3 穴醚(2.2)与稀土配合物在非水溶剂中的表观摩尔电导率(25℃)

Tab. 3 The apparent mole conductance of cryptand (2.2) with Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in nonaqueous solvents, 25℃

溶剂	ML(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (cm <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> )								
	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>
DMF	340.75	341.38	342.09	301.31	299.61	277.04	302.68	288.34	339.90
CH <sub>3</sub> OH	366.58	269.79	268.00	235.24	245.20	263.26	275.59	283.18	301.10
CH <sub>3</sub> CN	287.41	259.07	220.81	215.79	225.56	234.24	247.74	225.20	188.05
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	63.19	81.21	102.31	121.03	153.93	171.84	167.36	174.13	178.74

从表 2 结果可看出,在乙腈溶液中,稀土离子与穴醚(2.2)配合物的稳定常数随镧系原子序数的增大略有趋增大趋势,这是由于稀土离子半径减小时,阳离子的电荷密度增大,对配体产生了较强的静电作用,在丙酮溶液中也有类似倾向.但总的来说,此种增强作用被溶剂化的同时增强所抵消,故配合物的稳定常数大体不随原子序数变化而变化.

影响配合物的稳定性取决于多种因素,不仅是稀土离子直径与冠醚腔径的相匹配,阴离子的性质特别是它与稀土离子配位能力也很重要.由于穴醚(2.2)的大环存在两个 -NH 基而使得大环变得柔软一些,从而其 1:1 配合物的稳定性比含氧杂原子的 18C6 更大些<sup>[9]</sup>.

表 3 表明,在极性大的溶剂中配合物的表观摩尔电导也较大.不同溶剂中,同一稀土穴醚配合物的  $\Lambda$  值大小顺序与所用溶剂的极性大小顺序一致,即



其原因可能是由于稀土穴醚配合物在极性较强的溶剂中电离程度较大,因而表观摩尔电导率也较大.

### 3 结 论

1) 在 25℃,不同非水溶剂中,测定了稀土和穴醚(2.2) 1:1 配合物的稳定常数.对整个镧系来说,配合物稳定常数几乎不随原子序数变化而变化.

2) 计算了配合物的摩尔电导率.同一稀土穴醚配合物在不同溶剂中的摩尔电导率大小顺序为  $\text{DMF} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

## A Conductance Study of Complexes of Rare Earth with Cryptand (2.2) in Nonaqueous Solvents

Liu Shichang      Xu Aiju      Zhang Qiang

(Department of Chemistry, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022)

**Abstract** The coordination reaction of several rare earth nitrates with cryptand (2.2) in  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  and DMF at 25 °C has been studied by means of using conductometric titration. The stability constants and the molar conductivities for the 1:1 coordination compounds were calculated. Since the complexation is accompanied by solvation of the  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ion in nonaqueous solvents, for lanthanide series, there is more or less variation in stability constants of complexes of rare earth with cryptand (2.2) when atomic numbers increase. The orders of the  $\text{ML}(\text{NO}_3)_3$  values about the same rare earth-crown ether complexes in these nonaqueous solvents are  $\text{DMF} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

**Key words** Rare earth, Cryptand, Complex, Conductometry, Stability constants

## References

- 1 沈孟长,罗勤慧等. 水溶液中 18 冠 6 与若干金属离子配位反应的电导研究. 科学通报, 1984, (7): 404 ~
- 2 罗勤慧,沈孟长等. 碱金属离子与 18C6 甲基衍生物配位反应的电导研究. 化学学报, 1983, 41(10): 877 ~
- 3 方胜安,傅立安等. 冠醚与碱金属苦味酸盐在氯仿中形成络合物的电导. 有机化学, 1986, (5): 352 ~
- 4 Harry P H, Alan B N. Conductance and infrared studies on acetonitrile solutions containing crown ethers and alkali metal salts. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84: 309 ~
- 5 Matsuura N, Umemoto K et al. Formation constants of DB18C6 complexes with: alkali metal ions in DMSO, DMF, and PC at 25 °C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, 49(5): 1246
- 6 毛江高,倪嘉缙等. 电导法测定稀土冠醚配合物的稳定常数. 中国稀土学报, 1992, 10(4): 299 ~
- 7 Jin Zhongsheng, Liu Shichang et al. Synthesis and crystal structure of azacrown(2.2) dinitrate  $[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$ . 结构化学, 1992, 11(2): 100 ~
- 8 Bünzli et al. Rare earth complexes with neutral macrocyclic ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 1984, 60: 191 ~
- 9 苏锵. 稀土化学. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993